Die katalytische Reduktion einiger Nitrile

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Franz Josef Gisiger

aus Hauenstein (Kt. Solothurn)

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.

1925

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548825_0152

Die katalytische Reduktion einiger Nitrile

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Franz Josef Gisiger

aus Hauenstein (Kt. Solothurn)

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.

1925

Herrn *Franz Gisiger* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 19. Februar erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 19. Februar genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen und entliehen werden:

1. In der Chemischen Anstalt der Universität Basel;
2. In der Universitätsbibliothek Basel;
3. In der Schweizerischen Landesbibliothek Bern.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *H. Rupe* und Dr. *Fr. Fichter.*

Basel, den 9. März 1925.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Prof. Dr. *A. Hagenbach*
Dekan.

MEINEN LIEBEN ELTERN
GEWIDMET

Die katalytische Reduktion einiger Nitrile.

Bei den bisher ausgeführten Untersuchungen über die katalytische Reduktion von Cyanverbindungen[1]) wurden alle möglichen Hydrierungsprodukte erhalten: Primäre und sekundäre Base, Aldim, Aldehyd und *Schiff*'sche Base. Da der Verlauf dieser Reduktion sich zunächst etwas willkürlich darstellte, so wurde jetzt eine Reihe von Arbeiten unternommen, die den Zweck hatten, festzustellen, welches Hydrierungsprodukt entsteht, wenn von einer bestimmten, gegebenen Klasse von Cyaniden ausgegangen wird. Eine Regel hat sich bisher schon herausgestellt, dass nämlich die rein aliphatischen Nitrile sowie die Verbindungen vom Typus Benzylcyanid bei der Reduktion fast ausschliesslich sekundäre Basen liefern. Wir untersuchten nun zunächst, welchen Einfluss die Einführung einer zweiten und einer dritten Phenylgruppe in die Molekel des Benzylcyanides ausübt.

Die Reduktion des Diphenyl-aceto-nitrils (I.) verlief langsam und unvollständig, das Hauptprodukt war hier die primäre Base, das unsymmetrische Diphenyl-äthylamin (II.) und nur eine sehr kleine Menge der sekundären Base (III.) konnte isoliert werden. Daneben entstand etwas Benzophenon, dessen Bildung bei dieser Reduktion ganz rätselhaft ist. Triphenyl-acetonitril (IV.) ergab in langsamer und unvollkommener Reduktion nur die primäre Base, Triphenyl-äthylamin (V.)

Man sieht, wie die Einführung von ein oder zwei Phenylgruppen in die Molekel des Benzylcyanides einen bedeutenden Einfluss auf den Verlauf der Reduktion ausübt.

Die Hydrierung der Cyanmethyl-anthranilsäure(VI.) verlief sehr kompliziert, es gelang nur eine kleine Menge einer Säure (als Bariumsalz) zu gewinnen, von unsicherer Konstitution.

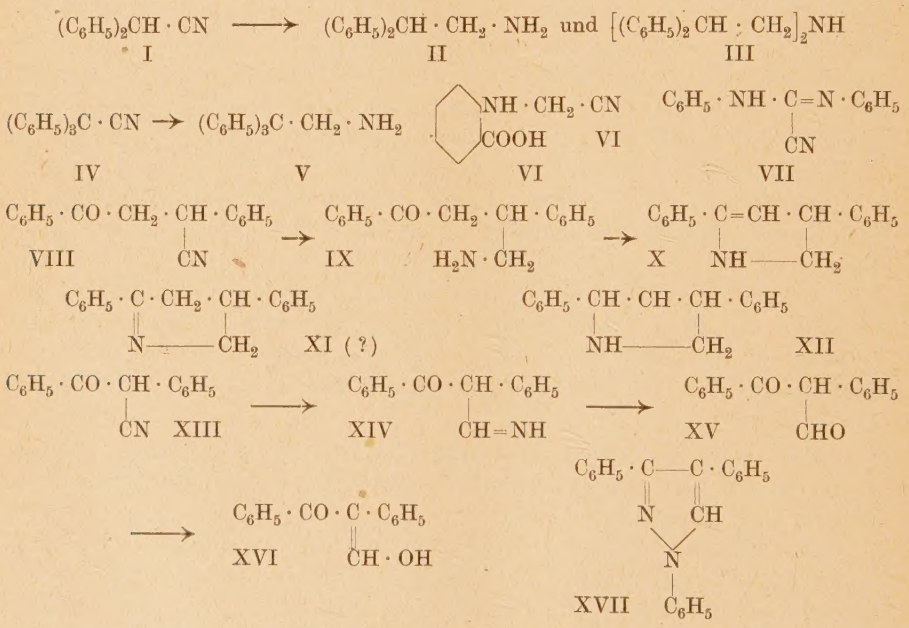
Hydrocyan-carbodiphenylimid (VII.) wurde bei der katalytischen Reduktion vollständig aufgespalten, so dass einzig Anilin in grösseren Mengen als Produkt der Reaktion aufgefunden werden konnte.

Wir gingen nun zu der Reduktion von Cyanketonen über. α-Phenyl-β-benzoyl-propionsäure-nitril (VIII), ein β-Cyanketon, ergab als Hauptprodukt der Hydrierung eine primäre Base (IX.),

[1]) Helv. **5**, 937 (1922); **6**, 865, 880 (1923); **7**, 1023 (1924).

die aber sogleich unter Abspaltung einer Mol. Wasser in einen Ring, Diphenyl-pyrrolin (X.) überging, daneben entstand in sehr kleiner Menge ein zweiter Körper, der nach der Analyse ein Isomeres dieser Base zu sein scheint, vielleicht von der Formel XI. Auffallend war, dass die Hydrierung nicht weiter geschritten war, d. h. dass die noch vorhandene Doppelbindung nicht reduziert wurde. Als indessen die Reduktion bei etwas höherer Temperatur ausgeführt wurde, entstand neben dem Pyrrolin in ziemlich reichlicher Menge das Diphenyl-pyrrolidin-derivat (XII.); die beiden Basen lassen sich leicht durch ihre oxalsauren Salze trennen.

Die Reduktion eines α-Cyanketones, des Cyan-desoxybenzoïns (XIII.) verlief prinzipiell anders, statt eines primären Amins entstand hier ein Aldim und der Aldehyd (XIV. und XV.), doch lagert sich der Aldehyd sogleich in die in diesem Fall einzig beständige Enol- d. h. Oxymethylen-form (XVI.) um, der Körper ist identisch mit dem Oxymethylen-desoxybenzoin von *Claisen* und *Mayerowitz*[1]).



1. Hydrierung des Diphenyl-acetonitrils. (Formel I.)

Für die Darstellung dieses Körpers gibt es mehrere Vorschriften[2]). Wir haben sie alle durchprobiert und benutzten schliesslich das Verfahren, welches von der Diphenyl-essigsäure ausgeht[3]). Die Säure

[1]) B. **22**, 3278 (1889).

[2]) *Anschütz* und *Romig*, A. **233**, 349 (1886); *Neure*, A. **250**, 141 (1888); *Helen Abbott Michael* und *John Jeanprêtre*, B. **25**, 1615 (1892); *Krüss*, B. **17**, 1767 (1884); *Freund* und *Immerwahr*, B. **23**, 2845 (1890).

[3]) A. **250**, 142 (1888); A. **275**, 84 (1893).

wird in ihr Chlorid verwandelt, indem sie, in Chloroform suspendiert, mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid versetzt wird. Die anfangs heftige Reaktion wird durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt, dann werden Chloroform und Phosphoroxychlorid im Vakuum abdestilliert. Das rohe Chlorid wird ohne weitere Reinigung in Äther gelöst, dann trockenes Ammoniak eingeleitet, worauf das Säureamid sofort ausfällt. In das Filtrat wird wiederum Ammoniak eingeleitet, usf. Zur Umwandlung in das Nitril wird das Amid zu einer Lösung der berechneten Menge Phosphorpentachlorid in der gleichen Menge Phosphoroxychlorid gegeben, worauf bis zum Beginn der Reaktion geschüttelt wird. Schliesslich wird noch auf dem Wasserbade erwärmt und das Produkt nach dem Erkalten vorsichtig mit Eis versetzt. Das Nitril scheidet sich als bald erstarrendes Öl ab. Es wird in Äther aufgenommen und unter vermindertem Drucke destilliert. Diphenylacetonitril siedet unter 11 mm Druck bei 175—177°. Smp. nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 73°. Ausbeute: 65 gr Diphenyl-essigsäure lieferten 27 gr reines Nitril. Aus der alkoholischen Mutterlauge konnten stets beträchtliche Mengen eines stickstofffreien Körpers isoliert werden. Es war Diphenyl-carbinol.

Zur Reduktion wurde das Nitril in einer Mischung von gleichen Volumenteilen Alkohol, Essigsäure-äthylester und Wasser im Verhältnis von 10 cm^3 pro 1 gr Nitril gelöst. Dann wurde die doppelte Gewichtsmenge Nickelkatalysator hinzugefügt und mit Wasserstoff geschüttelt. Die Aufnahme ist eine recht langsame, zeigt aber ein sehr regelmässiges Abklingen. Aktivieren des Katalysators mit Luft beschleunigt nicht. Die Hydrierung gelangte zum Stillstande, wenn 70—78% der auf 2 Wasserstoffmolekel berechneten Menge aufgenommen waren. Beim Öffnen der Schüttelflasche konnte der Geruch von Ammoniak deutlich wahrgenommen werden. Nun wurde vom Katalysator abfiltriert und dieser mehrfach mit Alkohol ausgekocht, bis sich nichts mehr löste, wozu 5—6-maliges Auskochen nötig war. Aus den Filtraten schied sich beim Erkalten eine reichliche Menge Öl ab. Die alkoholischen Extrate wurden nun mit Wasserdampf behandelt, um Alkohol und Essigester zu verjagen. Im Rückstand blieb ein gelb- bis rotbraunes Öl, welches mit Salzsäure und Äther durchgeschüttelt wurde, eine Operation, die häufig wiederholt werden musste, denn in der Trennungsfläche von Äther und wässriger Lösung schieden sich weisse Krystalle ab, deren Bildung durch öfteres Schütteln beschleunigt wurde.

A. Wässrig-salzsaure Lösung. Sie wurde auf dem Wasserbade eingedunstet und der meist von etwas Nickelchlorid grün gefärbte Rückstand mit kaltem Wasser behandelt. Ein Teil ging in Lösung, ein krystallinischer Körper (B) blieb zurück. Die wässrige Lösung musste zur Entfernung von Nickel mit Ammoniak und Natriumsulfid versetzt werden. Nach einigem Stehen wurde angesäuert, schwach erwärmt und filtriert. Das auf dem Wasserbade eingedampfte Filtrat

schied nach einigen Stunden grosse Krystalle ab, welche die Form von dicken, an den Enden zugespitzten Säulen hatten. Beim Umkrystallisieren aus Wasser wurden grosse Tafeln erhalten, von bisweilen 1 cm^2 Fläche. Der Körper war das von *Freund* und *Immerwahr*[1]) erhaltene Chlorhydrat des unsymmetrischen *α,α*-Diphenyl-äthylamins (II). 35 gr Nitril lieferten 12,4 gr dieses Chlorhydrates, entsprechend 10,4 gr freier Base oder ca. 30% vom angewandten Nitril. Die beiden oben genannten Forscher konnten wegen Mangel an Material die freie Base nicht in reinem Zustande darstellen. Wir haben das Chlorhydrat mit starker Kalilauge auf dem Wasserbade erwärmt und die als Öl abgeschiedene Base in Äther aufgenommen. Sie destillierte unter 11 mm Druck konstant bei 170°, die farblose, wasserhelle Flüssigkeit erstarrte bald zu einer weissen, festen Masse vom Smp. 38°, an der Luft nimmt sie rasch Kohlensäure auf und verwandelt sich in krystallinisches Carbonat.

0,1220 gr Subst. gaben 7,5 cm^3 N_2 (13°, 747 mm)
$C_{14}H_{15}N$ Ber. N 7,07% Gef. N 7,11%

Bei längerem Stehen (nach 4 Monaten) scheint die Substanz sich zu verändern, wie eine Analyse zeigte, welche zu wenig Stickstoff ergab.

0,1866 gr Subst. gaben 10,3 cm^3 N_2 (13°, 746 mm)
Ber. N 7,07% Gef. 6,37%

Chloroaurat des Diphenyl-äthylamins. Versetzt man eine wässrige Lösung des Chlorhydrates tropfenweise mit Aurichloridlösung, so fällt das komplexe Goldsalz sofort in Form feiner, intensiv gelber Blättchen aus.

0,2448 gr Subst. gaben 0,0898 gr Glührückstand
$C_{14}H_{16}NCl_4Au$ Ber. Au 36,71% Gef. Au 36,68%

Phenyl-thioharnstoff. Vermischt man die freie Base mit etwas mehr als der berechneten Menge Phenylsenföl, so tritt Lösung ein, unter starker Erwärmung beginnt die Masse fest zu werden. Aus heissem Alkohol umkrystallisiert, bildet der Körper glänzende weisse Blättchen, vom Smp. 171°.

0,1604 gr Subst. gaben 11,8 cm^3 N_2 (13°, 745 mm)
$C_{21}H_{20}N_2S$ Ber. N 8,43% Gef. N 8,51%

Acetylderivat. Der Körper wurde in üblicher Weise durch Versetzen einer Pyridinlösung des *α,α*-Diphenyl-äthylamins mit Acetylchlorid und kurzes Erwärmen dargestellt. Auf Zusatz von verdünnter Salzsäure wird der neue Körper allmählich fest. Aus Alkohol unter Wasserzusatz oder besser aus Äther umkrystallisiert, erhält man das Acetylderivat in farblosen, büschelförmig angeordneten Säulchen vom Smp. 86°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Äther und Benzin.

0,0980 gr Subst. gaben 5,0 cm^3 N_2 (13°, 747 mm)
$C_{16}H_{17}ON$ Ber. N 5,86% Gef. N 5,90%

Benzoylderivat des Diphenyl-äthylamins. Wurde genau so, wie das Acetylderivat dargestellt, Smp. 123°.

0,1472 gr Subst. gaben 6,0 cm^3 N_2 (13°, 747 mm)
$C_{21}H_{19}ON$ Ber. N 4,65% Gef. N 4,72%

B. Sec. Di(*α,α*-diphenyl-äthyl)amin. (Formel III). Die unter A. gewonnene alkoholische Lösung wurde zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit den Krystallen vereinigt, welche beim Aus-

[1]) B. **23**, 2846 (1890).

schütteln in der Grenzfläche zwischen Wasser und Äther sich befanden. Das Ganze wurde aus wenig heissem Benzol umkrystallisiert, nach längerem Stehen scheiden sich schneeweisse, feine verfilzte Nädelchen ab, vom Smp. 159°. Aus verdünntem Alkohol und heissem, salzsäurehaltigem Wasser erhält man farblose, rundliche Krystalle vom gleichen Smp. Der Körper ist das Chlorhydrat der sekundären Base.

0,1430 gr Subst. gaben 0,0502 gr AgCl oder 0,0124 gr Cl
Ber. Cl. 8,58% Gef. Cl 8,69%

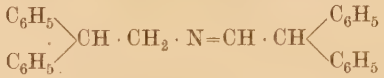
20 gr Nitril gaben 0,7 gr dieses Chlorhydrates. Das Salz wird durch Wasser leicht hydrolytisch gespalten, dafür ist es leicht löslich in Alkohol und Benzol und kann, dank dieser Eigenschaft, leicht vom prim. Chlorhydrate getrennt werden, das in Benzol gänzlich unlöslich ist.

Die freie Base blieb nach dem Verdunsten ihrer Ätherlösung lange als eine klebrige, halbfeste Masse zurück. Erst nach wochenlangem Stehen hatten sich warzenförmige Kryställchen gebildet. Rascher erhielt man Krystalle durch Verdunsten einer Benzinlösung, aber auch diese konnten nicht ganz fest erhalten werden. Die kleine Menge des uns zur Verfügung stehenden Körpers erlaubte eine Reindarstellung nicht, dagegen gelang die Darstellung eines Nitrosamins. Das Chlorhydrat wurde in wenig Eisessig gelöst, mit einem Tropfen Salzsäure und dann mit Natriumnitritlösung unter Wasserkühlung versetzt. Nach wenigen Augenblicken schieden sich feine, weisse Nädelchen ab, die aus Eisessig umkrystallisiert, den Smp. 179° zeigten. Leicht löslich in kochendem, schwer in kaltem Eisessig, fast unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol.

0,1510 gr Subst. gaben 9,0 cm^3 N_2 (13°, 745 mm)
$C_{28}H_{26}N_2O$ Ber. N 6,89% Gef. N 6,87%

C. Ätherlösung. Die bei der Aufarbeitung des rohen Hydrierungsproduktes erhaltene, von basischen Bestandteilen befreite Ätherlösung lieferte nach dem Abdestillieren ein dunkles, rotbraunes Öl, aus 35 gr Nitril 20 gr. Es hatte einen angenehmen, an Diphenyl-methan und Benzaldehyd erinnernden Geruch. Es wurde zunächst mit etwas Äther und Bisulfitlauge stark geschüttelt und dann zwölf Stunden stehen gelassen. Hierauf hatten sich Krystalle abgeschieden, welche abgepresst und mit Äther gewaschen wurden. Der aus dieser Bisulfitverbindung freigemachte Körper krystallisierte sehr schön und besass den Smp. 48°. Mit Phenylhydrazin verrieben, entstand rasch eine feste Masse, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 137° schmolz. Die Verbindung war also Benzophenon. Aus 20 gr des rohen Öles wurden 4 gr davon erhalten. Das von Benzophenon befreite Öl wurde unter vermindertem Druck destilliert, wobei sehr viel Harz zurückblieb. Aus dem Destillate schieden sich beim starken Abkühlen weisse Krystalle ab, sie bestanden aus unverändertem Nitril. Erst nach sechsmaliger Wiederholung dieser Operation wurden keine Nitrilkrystalle mehr erhalten. Das jetzt konstant überdestillierende Öl

war von sehr komplizierter Zusammensetzung. Es ist uns nicht gelungen, einen einheitlichen Körper daraus zu isolieren. Als der harzige Kolbenrückstand von der ersten Destillation unter gewöhnlichem Druck destilliert wurde, ergaben sich reichliche Mengen von Trimethylamin. Ein anderer Teil wurde in absolutem Alkohol aufgelöst und mit Natrium gekocht, dann der Alkohol mit Wasserdampf vertrieben und ausgeäthert. Aus der Ätherlösung liessen sich mit Salzsäure die schwerlöslichen Krystalle der sek. Base herausarbeiten, so dass wir glauben, dass in diesem harzigen Rückstand auch die *Schiff*'sche Base



enthalten war, die durch Reduktion in sek. Amin überging.

2. Reduktion von Triphenyl-acetonitril. (Formel IV.)

Triphenyl-acetonitril wurde nach der Methode von *E.* und *G. Fischer*[1]) dargestellt, doch haben wir das Verfahren etwas verbessert und vereinfacht, indem wir das Reaktionsprodukt von Triphenylchlormethan und Quecksilbercyanid mit Benzol auskochten, das Benzol abdestillierten und dann unter einem Druck von 12 mm fraktionierten, wobei das Nitril von 223—225° als klare, in der Vorlage alsbald erstarrende Flüssigkeit überging. Indessen war der Körper noch stark quecksilberhaltig, deswegen wurde das destillierte Nitril in kochendem Alkohol gelöst, mit wenig Natriumsulfid versetzt und vom Quecksilbersulfid abfiltriert. Das aus dem Filtrat gewonnene Produkt war vollständig frei von Quecksilber.

Hydrierung. Je 15 gr Nitril in einer Mischung von 360 cm³ Essigester, 300 cm³ Alkohol und 45 cm³ Wasser gelöst, mit 30 gr Nickelkatalysator versetzt und mit Wasserstoff geschüttelt. Die Hydrierung verlief nur in den ersten fünf Minuten rasch, dann aber ging sie sehr träge weiter, es musste zwei bis drei Tage geschüttelt werden, um wenigstens einen Teil des Nitrils reduzieren zu können. Ammoniak konnte nicht nachgewiesen werden. Alkohol und Essigester wurden mit Wasserdampf übergetrieben, den wässrigen Rest samt Katalysator extrahierten wir zwei Tage lang mit Äther. Die gut getrocknete Lösung wurde mit trockenem Chlorwasserstoff behandelt, da auf diese Weise aber ein reines Chlorhydrat nicht erhalten werden konnte, wurde mit Wasser durchgeschüttelt, mit Natronlauge versetzt, wiederum mit Äther ausgeschüttelt, über Ätzkali getrocknet und nochmals Salzsäuregas eingeleitet. Das ausgefällte krystalline Chlorhydrat lösten wir in wenig Wasser und erhielten beim langsamen Verdunsten grosse, flache, farblose, durchsichtige Säulen. An der Luft wurden die Krystalle durch Verwittern rasch undurchsichtig und matt

[1]) A. **194**, 260, (1878).

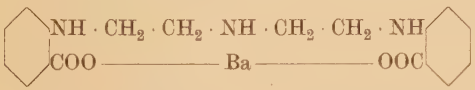
weiss. Der Körper war das Chlorhydrat des Triphenyl-äthyl-amins (Formel V). Smp. 214°.

0,0926 gr Subst.[1]) gaben 3,6 cm³ N_2 (13°, 739 mm)
$C_{20}H_{20}NCl$ Ber. N 4,52% Gef. N 4,44%
15 gr Nitril ergaben 0,1—0,2 gr reines salzsaures Salz.

3. Reduktion der Cyanmethyl-anthranilsäure[2]) (Formel VI.)

Die Säure wurde sowohl als Natriumsalz, als auch in freier Form reduziert.

1. 30 gr Natriumsalz in 300—400 cm³ Wasser gelöst, versetzte man mit 60 gr Nickelkatalysator und schüttelte mit Wasserstoff. Die ersten 30% der berechneten Menge Wasserstoff wurden in einer Stunde absorbiert, dann nahm die Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme stark ab. Als nach drei bis vier Stunden 75—80% Wasserstoff aufgenommen worden waren, hörte die Reaktion vollständig auf. Beim Öffnen der Flasche sehr starker Geruch nach Ammoniak. Die tiefrote Lösung filtrierte man vom Katalysator ab und fügte Salzsäure hinzu, es fiel ein amorpher, grau-gelber Niederschlag aus. Die weitere Reinigung dieser Säure gestaltete sich äusserst schwierig und mühsam und ist uns nicht vollständig gelungen; es war unmöglich, einen Ester oder ein krystallisierendes Salz darzustellen. Schliesslich gelang es, ein amorphes Bariumsalz zu erhalten. Die Analysen ergaben einen Bariumgehalt von 29,7 bis 31,5%. Für den Körper



berechnen sich 28,72% Barium, so dass möglicherweise diese Säure entstanden ist.

2. Die Reduktion der freien Säure in einer Mischung von Alkohol, Essigester und wenig Wasser verlief etwas rascher als die des Natriumsalzes. Im ganzen wurden 85% der Theorie an Wasserstoff aufgenommen. Auch bei diesem Versuche liess sich nur eine kleine Menge des obenerwähnten Bariumsalzes isolieren.

4. Reduktion von Hydrocyan-carbodiphenylimid. (Formel VII.)

30 gr Nitril (es ist absolut notwendig, dass der Körper vollständig schwefelfrei ist) wurden in 180 cm³ Essigester, 180 cm³ Alkohol und 90 cm³ Wasser gelöst, mit 60 gr Nickelkatalysator versetzt und mit Wasserstoff geschüttelt. In 16 Stunden wurden 60% der auf 3 Mol. Wasserstoff berechneten Menge aufgenommen. Schwacher Geruch nach Ammoniak. Die vom Katalysator abfiltrierte Lösung war tief dunkelbraun gefärbt. Durch Wasserdampf wurden Alkohol und Ester

[1]) Bei 120° getrocknet.

[2]) Dargestellt nach *Ullmann*, Org.-Chem. Praktikum.

abgetrieben, wobei sogleich Anilin überdestillierte. Als man zu dem noch heissen Kolbeninhalt Salzsäure gab, trat starker Geruch nach Blausäure auf. Man arbeitete nun so weiter, dass die Hydrierungsflüssigkeit im Vakuum eingedunstet wurde. In dem dunklen Schmierenrückstand liessen sich Mengen von Anilin nachweisen. Äther extrahierte daraus hauptsächlich unverändertes Nitril. In dem ätherunlöslichen Rückstand war irgendeine basische Verbindung, welche ein schmieriges Pikrat lieferte, das aber nicht rein erhalten werden konnte. Aus dem wässrig salzsauren Auszug erhielt man 7 gr Anilin. Man sieht, dass diese Reduktion sehr kompliziert verläuft und offenbar zu einer Zertrümmerung der Molekel führt, wobei hauptsächlich Anilin entsteht.

5. Reduktion von α-Phenyl-β-benzoyl-propionsäure-nitril. (Formel VIII.)

30 gr Nitril[1]) gelöst in einer Mischung von 600 cm³ Essigester, 300 cm³ Alkohol und 90 cm³ Wasser, versetzt mit 60 gr Nickelkatalysator, wurden mit Wasserstoff geschüttelt. Die Wasserstoffaufnahme war am Anfang rasch, fiel aber bald stark ab. Die Gesamtaufnahme schwankte zwischen 80 und 100% der berechneten Menge. Schwacher Geruch nach Ammoniak. Vom Katalysator wurde abfiltriert und dieser 2—3 Mal mit Alkohol ausgekocht. Aus den vereinigten Filtraten trieb man mit Wasserdampf Alkohol und Essigester über. Der Rückstand wurde nach der Abkühlung mit Äther ausgezogen, dann wurde die ätherische Lösung kräftig mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt, dabei schied sich an den Wänden des Schütteltrichters eine grössere Menge einer grauen, undurchsichtigen, klebrigen Masse ab. Wurde die von der Salzsäurelösung befreite Ätherlösung einige Male mit Wasser oder besser mit Sodalösung durchgeschüttelt, so ging auch die erwähnte Substanz vollkommen in Lösung.

A. Wässrig-salzsaure Lösung. Nach nochmaligem Extrahieren mit Äther versetzte man mit Natronlauge und zog die ausgefällte Base mit Äther aus. Nach dem Trocknen über geglühter Pottasche und dem Verjagen des Lösungsmittels destillierte man unter 12 mm Druck, wobei die Base bei 204—206° (unter 15 mm bei 210—212°) als farbloses, in der Vorlage bald erstarrendes Öl überging. 30 gr Nitril lieferten 14—15 gr destillierte Base. Zur weiteren Reinigung wurde diese mit wenig Äther übergossen, bis alles in Lösung gegangen war. Beim Abkühlen und Stehenlassen schied sich die Base in grossen, spitzen Tafeln aus, welche abgesaugt und mit ganz wenig Äther gewaschen wurden. Smp. 50°.

0,1880 gr Subst. gaben 0,5980 gr CO_2 und 0,1170 gr H_2O
0,2350 gr Subst. gaben 13,1 cm³ N_2 (14°, 736 mm)

$C_{16}H_{15}N$	Ber. C 86,88	H 6,79	N 6,33%
	Gef. „ 86,77	„ 6,92	„ 6,32%

[1]) B. **28**, 957 (1895); A. **284**, 1 (1894).

Die Analysen stimmen auf die Formel $C_{16}H_{15}N$, eines Diphenyl-pyrrolins (X). Die Base ist etwas mit Wasserdampf flüchtig, die Dämpfe wirken brennend und beissend auf die Nase. Der Körper ist leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren, ferner in Alkohol, Benzol und Benzin, etwas schwerer in Äther. Bei sehr langsamem Krystallisieren aus Äther erhält man durchsichtige, farblose, flache Säulen, an der Luft werden diese Krystalle bald undurchsichtig. Schwefelsaure und essigsaure Permanganatlösungen werden momentan entfärbt, langsamer eine sodaalkalische Permanganatlösung. Ein mit Salzsäure getränkter Fichtenspahn wurde in einer Lösung des Pyrrolins nach längerem Stehen violett gefärbt. Ein Versuch, die ungesättigte Base nach unserer Methode katalytisch weiter zu hydrieren, gelang merkwürdigerweise nicht[1]), ebenso gelang es nicht, ein Nitrosamin darzustellen.

N-Acetyl-diphenyl-pyrrolin. Beim Erwärmen der freien Base mit etwas mehr als der berechneten Menge Essigsäure-anhydrid auf dem Wasserbade färbte sich die Lösung bald rot und schliesslich violettblau. Nach zweistündigem Erwärmen versetzte man mit Wasser; das ölförmig ausgeschiedene Acetylderivat erstarrte bald zu weissen Nädelchen. Die Krystalle wurden zur weiteren Reinigung in heissem Benzol gelöst und die blaue Lösung versetzte man mit etwas Benzin, worauf bald feine, lange, sammetweiche Nädelchen ausfielen, die zumeist noch etwas gefärbt waren. Nach mehrfachem Umkrystallisieren erhielt man weisse, stark verfilzte Krystallnadeln vom Smp. 105°.

0,1132 gr Subst. gaben 5,4 cm³ N_2 (14°, 737 mm)

$C_{18}H_{17}ON$ Ber. N 5,32% Gef. N 5,38%

Der Körper ist in Alkohol ziemlich schwer löslich, noch schwerer in Benzin, leichter in Benzol.

N-Benzoyl-diphenyl-pyrrolin. Zu 2 gr Base in der 4—5 fachen Menge Pyridin liess man unter Kühlung 3 gr Benzoylchlorid zutropfen und erwärmte nach mehrstündigem Stehen ½ Stunde auf dem Wasserbade. Wasser fällte ein Öl aus, das nach längerem Stehen und Reiben fest wurde. Aus Benzol umkrystallisiert, weisse Nädelchen vom Smp. 180°.

0,1120 gr Subst. gaben 4,1 cm³ N_2 (13°, 748 mm)

$C_{23}H_{19}ON$ Ber. N 4,31% Gef. N 4,24%

Schwer löslich in heissem Alkohol, leichter in heissem Benzol.

Pikrat des Diphenyl-pyrrolins. Eine kalte, konzentrierte Lösung der Base in Alkohol versetzte man mit kalt gesättigter alkoholischer Pikrinsäurelösung bis keine Fällung mehr eintrat. Gelbe, glänzende, dicke Krystalle (durch Umkrystallisieren aus heissem Alkohol erhalten) vom Smp. 156°, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Alkohol, schwer löslich in Benzol, Äther und Benzin.

0,1712 gr Subst. gaben 19,1 cm³ N_2 (14° 737 mm)

$C_{16}H_{15}N \cdot C_6H_3O_7N_3$ Ber. N 12,44% Gef. N 12,66%

Saures Oxalat des Diphenyl-pyrrolins. Versetzt man eine Lösung der Base in wenig Alkohol mit kalt gesättigter alkoholischer Oxalsäurelösung, so beobachtet man zuerst eine intensive Gelbfärbung, worauf nach einiger Zeit ein weisser Niederschlag ausfällt. Man krystallisiert aus wenig heissem Alkohol um und erhält glänzende, dicke, weisse Blättchen vom Smp. 157—158°, leicht löslich in Wasser und heissem

[1]) Später fanden wir, dass stets eine, allerdings sehr kleine, Menge der hydrierten Pyrrolidinbase entstanden war.

Alkohol, schwer in Benzol, Äther und Benzin. Beim Trocknen der Krystalle bei ca. 90° färben sie sich rot, an der Luft getrocknet bleiben sie weiss. Die Analyse stimmt auf das saure Oxalat.

0,1334 gr Subst. gaben 5,2 cm³ N_2 (13°, 741 mm)
0,1212 gr Subst. gaben 4,8 cm³ N_2 (13°, 744 mm)
$C_{16}H_{15}N \cdot C_2H_2O_4$ Ber. N 4,40% Gef. N 4,47; 4,56%

B. Ätherische Lösung der nichtbasischen Hydrierungsprodukte. 30 gr Nitril lieferten ca. 11—13 gr eines rotbraunen Öles, das nach dem Abdestillieren des Äthers zurückblieb. Nach längerem Stehen schieden sich einige Krystalle daraus ab. Das Öl wurde in warmem Benzol gelöst und mit Benzin vermischt, bis sich Krystalle in Form feiner Nadeln abschieden. Durch mühsames, häufig wiederholtes Ausfällen einer Benzollösung mit Benzin gelang es schliesslich, einen Körper zu isolieren, der bei 176° schmolz (0,3 gr aus 30 gr Nitril).

20,645 mgr Subst. gaben 65,830 mgr CO_2 und 12,190 mgr H_2O
7,905 mgr Subst. gaben 0,475 cm³ N_2 (18°, 719 mm)
$C_{16}H_{15}N$ Ber. C 86,88 H 6,79 N 6,33%
Gef. „ 86,96 „ 6,65 „ 6,52%

Die Verbindung bildet weisse Nadeln, leicht löslich in Äther, Benzol und Alkohol, unlöslich in Benzin (im Gegensatz zum isomeren Diphenyl-pyrrolin). Der Körper muss ein Isomeres (XI) des oben beschriebenen Diphenyl-pyrrolins (X) sein. (Siehe Einleitung). Charakteristisch sind seine Farbenreaktionen. In Eisessig löst er sich beim Erwärmen mit violettroter Farbe, in Schwefelsäure beim Erwärmen dunkelrot. Versetzt man eine Lösung der Substanz in wenig Äther mit soviel konz. Salzsäure, bis die Trennungsfläche zwischen Äther und Säure verschwindet und lässt dann Wasser hinzutropfen, so färbt sich die ätherische Lösung intensiv purpurrot. Neben diesem Körper war noch ein zweiter in dem öligen, nichtbasischen Gemisch vorhanden. Wir vermuteten, er könnte aus unverändertem Nitril bestehen, das war tatsächlich der Fall, denn wenn das rohe Öl mit konz. Salzsäure mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt wurde, so konnte eine Säure herausgearbeitet werden, welche nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Smp. 153° zeigte. Sie war identisch mit der bereits bekannten α-Phenyl-β-benzoyl-propionsäure[1]).

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}} \cdot C_6H_5$$

Hydrierung des α-Phenyl-β-benzoyl-propionsäure-nitrils in der Wärme. Die Lösung von 30 gr Nitril in der kochenden Mischung von Alkohol und Essigester wurde rasch in die Schüttelflasche gegossen, mit 60 gr Katalysator vermischt und sofort mit Wasserstoff geschüttelt. Die Absorption war anfangs eine viel stärkere als früher, nahm aber rasch ab. Ziemlich starker Geruch nach Ammoniak. Beim Destillieren der Basen bei 11 mm Druck begann ein Körper schon bei 195—200° überzugehen. Das Destillat erstarrte erst nach einigen Stunden, aber

[1]) A. **284**, 1 (1894); B. **28**, 957 (1895).

nicht vollständig, offenbar lag ein Gemisch vor. Nach verschiedenen Versuchen, die Basen zu trennen, gelang dies schliesslich sehr einfach mit Hilfe der oxalsauren Salze. Zunächst wurde der Krystallbrei unter starker Abkühlung über einen Platinkonus abgesogen. Der feste Rückstand erwies sich als das oben beschriebene Diphenyl-pyrrolin. Das Filtrat wurde noch einmal abgekühlt, bis nichts mehr fest wurde. Die alkoholische Lösung des öligen Teiles vermischten wir mit kaltgesättigter alkoholischer Oxalsäure, ohne Gelbfärbung trat sofort eine rein weisse, feine krystalline Fällung auf. Erst nach und nach bildeten sich grössere Krystalle (sie bestanden aus dem sauren Oxalate des Diphenyl-pyrrolins). Das Gemisch der Oxalate kochte man mit Alkohol aus. Es hinterblieb ein feiner Rückstand, der den Smp. 230° hatte. Die Analyse zeigte, dass das neutrale Oxalat des Diphenyl-pyrrolidins (XII) vorlag.

0,2042 gr Subst. gaben 0,5690 gr CO_2 und 0,1280 gr H_2O
0,1478 gr Subst. gaben 0,0894 gr H_2O
0,1872 gr Subst. gaben 8,6 cm³ N_2 (14°, 740 mm)

$(C_{16}H_{17}N)_2 \cdot C_2O_4H_2$	Ber.	C 76,12	H 6,72	N 5,22%
	Gef.	„ 76,00	„ 7,02; 6,77	„ 5,23%

Dieses neutrale Oxalat ist auch in heissem Alkohol nahezu unlöslich, während das saure Oxalat des Diphenyl-pyrrolins darin leicht löslich ist. 30 gr Nitril ergaben ca. 1,5 gr reines Diphenyl-pyrrolidin-oxalat. Die aus dem oxalsauren Salze mit Kalilauge und Äther gewonnene freie Base destillierte als wasserhelles, nicht sehr leicht flüssiges Öl unter 12 mm Druck bei 193—195°. Im Eis-Kochsalzgemisch erstarrte sie nicht.

0,2087 gr Subst. gaben 0,6595 gr CO_2 und 0,1407 gr H_2O

$C_{16}H_{17}N$	Ber.	C 86,10	H 7,62%
	Gef.	„ 86,21	„ 7,54%

Chlorhydrat des Diphenyl-pyrrolidins. Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung der Base erhalten. Rötliche, glänzende Krystallblättchen oder auch körnige, derbe Krystalle vom Smp. 154°.

0,1792 gr Subst. gaben 8,5 cm³ N_2 (12°, 736 mm)

$C_{16}H_{17}N \cdot HCl$	Ber. N 5,40%	Gef. N 5,42%

Phenyl-thioharnstoff. Verreibt man gleiche Mengen von Diphenyl-pyrrolidin und Phenylsenföl, so erwärmt sich die Mischung und erstarrt nach wenigen Minuten. Man krystallisiert aus einem Gemisch von Essigester und Alkohol um. Glänzende Blättchen vom Smp. 188°, wenig löslich in Alkohol.

0,1190 gr Subst. gaben 8,1 cm³ N_2 (14°, 736 mm)

$C_{23}H_{22}N_2S$	Ber. N 7,82%	Gef. N 7,71%

6. *Reduktion von Cyan-desoxybenzoin* (Formel XIII.)

Wir versuchten zuerst, Cyan-desoxybenzoin nach *Bodroux* darzustellen[1]), indem wir auf Benzylcyanid Natriumamid einwirken liessen und schliesslich Benzoylchlorid. Wir erhielten indessen auf diese Weise nur sehr wenig des gesuchten Cyanides. Der grösste Teil des Reaktionsproduktes bildet eine dunkle, harzige Masse, aus welcher durch Be-

[1]) C. r. **152**, 1595 (1911).

handlung mit Alkohol weisse, säulenförmige Krystalle erhalten wurden, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol oder Benzol den Smp. 140° hatten. Nach der Analyse ist dieser Körper mit dem Cyan-desoxybenzoin, welches bei 91—92° schmilzt, isomer.

0,1313 gr Subst. gaben 0,3919 gr CO_2 und 0,0572 gr H_2O
0,2480 gr Subst. gaben 13,5 cm³ N_2 (13°, 746 mm)
$C_{15}H_{11}ON$ Ber. C 81,45 H 4,98 N 6,33%
Gef. „ 81,43 „ 4,87 „ 6,30%

Eine polymere Form des Nitrils liegt nicht vor, wie die Molekulargewichtsbestimmungen zeigten:

0,3127 gr Subst. in 27,0493 gr Benzol; Siedepunktserhöhung 0,16°
0,1467 gr Subst. in 1,2893 gr Campher (nach *Rast*); Schmelzpunktserniedrigung 27,5°
$C_{15}H_{11}ON$ Ber. Mol.-Gew. 221 Gef. Mol.-Gew. 195,1; 193

Die Darstellung des Cyan-desoxybenzoins verlief sehr gut, als wir das Verfahren von *Wislicenus, Eichert* und *Marquardt*[1]) anwandten. Zu bemerken ist hiezu, dass während der unter Verwendung von Kalium verlaufenden Synthese stets stark gerührt werden muss. Ferner wurde das Nitril zur schnelleren Reinigung im Vakuum destilliert, es geht unter 15 mm bei 218—220° über.

Hydrierung. 15 gr Nitril, gelöst in einer Mischung von 200 cm³ Alkohol, 100 cm³ Essigester und 50 cm³ Wasser, wurden nach Zusatz von 30 gr Nickelkatalysator mit Wasserstoff geschüttelt. Die Aufnahme verlief anfänglich rasch, fiel aber bald stark ab. In 8 Stunden wurden 2,02 Liter Wasserstoff aufgenommen. Geruch nach Ammoniak vorhanden, aber nicht sehr stark. Man filtrierte vom Katalysator ab, er war durchsetzt mit kleinen, glänzenden Krystallflitterchen. Aus dem Filtrate vertrieb man den Alkohol durch Wasserdampf. Im Kolben blieb ein gelbbraunes Öl zurück, das beim Abkühlen teilweise erstarrte. Die grossen Klumpen mussten in einem Mörser mit einem Pistill unter Wasser und Äther zerrieben werden, auf diese Weise gelang es, das meiste in Lösung zu bringen. Auf der Trennungsfläche zwischen Äther und Wasser blieben graue Krystallblättchen ungelöst, von denen abfiltriert wurde. Die oben genannten Krystalle konnten durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heissem Alkohol als glänzende viereckige Blättchen vom Smp. 173° erhalten werden. Dieser Körper ist das Aldim des Benzoyl-phenyl-acetaldehyds (XIV).

0,1158 gr Subst. gaben 0,3418 gr CO_2 und 0,0600 gr H_2O
0,1418 gr Subst. gaben 7,5 cm³ N_2 (13°, 736 mm)
0,1490 gr Subst. gaben 8,0 cm³ N_2 (13°, 736 mm)
$C_{15}H_{13}ON$ Ber. C 80,72 H 5,82 N 6,28%
Gef. „ 80,87 „ 5,79 „ 6,02; 6,13%

Durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure wurde der Körper gespalten in den Aldehyd und Ammoniak. 26 gr Nitril gaben 1,5 gr Aldim. Es ist schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol. Versuche, aus der trockenen ätherischen Lösung mit Chlorwasserstoffgas ein krystallines Salz des Aldimes zu gewinnen, führten nicht zum Ziele.

[1]) A. **436**, 92 (1924).

Die bei der Behandlung des Kolbenrückstandes erhaltene ätherische Lösung enthielt ein dickflüssiges Öl, ca. 15 gr. Beim Lösen in warmem Alkohol schieden sich zuerst noch Krystalle des Aldims ab. Der Alkohol wurde wieder abdestilliert und das zurückbleibende Öl mehrfach bei Wasserbadtemperatur mit verdünnter Natronlauge solange durchgeschüttelt, bis auf Zusatz von Salzsäure in der alkalischen Lösung keine Trübung mehr entstand. Nun wurde angesäuert, mit Äther extrahiert und das nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Öl mit wenig warmem Alkohol angerieben. Dann erstarrte das Ganze zu derben gelben Krystallen, welche bei 93° schmolzen und diesen Smp. auch bei weiterem Umkrystallisieren nicht änderten. Der Körper ist zweifellos identisch mit dem schon von *Claisen* und *Mayerowitz* beschriebenen Oxymethylen-desoxybenzoin (XV resp. XVI)[1]). Seine alkoholische Lösung färbt sich mit Ferrichlorid intensiv dunkelviolett, beim Zusatz wässriger Cupriacetatlösung fällt das graugrüne Kupfersalz aus. Das oben erwähnte Aldim wurde mit verdünnter Salzsäure solange erwärmt, bis alle Krystalle verschwunden waren, dann wurde ausgeäthert und der Ätherrückstand mit Phenyl-hydrazin behandelt, wobei sogleich Triphenyl-pyrazol ausfiel, ein Beweis dafür, dass bei dieser Spaltung das Oxymethylen-keton entstanden war. Durch mehrmaliges Auskochen des Nickelkatalysators mit Alkohol konnten noch ungefähr 2 gr des Aldims gewonnen werden, so dass aus 26 gr Nitril 6—9 gr davon entstanden waren.

1,4,5-Triphenyl-pyrazol (XVII). 15 gr rohes Oxymethylenketon, wie man es erhält, wenn man nach der Hydrierung mit Äther extrahiert und diesen verjagt, ein rotbraunes dickes Öl, wurden mit 8 gr Phenylhydrazin, 7 gr Eisessig und etwas Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt. Nach 5 Minuten war das Ganze zu einem Krystallbrei gelber Nadeln erstarrt. 26 gr Nitril lieferten 7 gr dieses Körpers. Abgesaugt und aus viel heissem Alkohol umkrystallisiert, bildet das Pyrazol schöne, weisse Nadeln vom Smp. 207°.

0,1024 gr Subst. gaben 0,3192 gr CO_2 und 0,0504 gr H_2O
0,1530 gr Subst. gaben 12,6 cm³ N_2 (13°, 743 mm)
0,1491 gr Subst. gaben 12,2 cm³ N_2 (13°, 743 mm)
0,0979 gr Subst. gaben 8,1 cm³ N_2 (13°, 743 mm)

$C_{21}H_{16}N_2$ Ber. C 85,14 H 5,40 N 9,46%
Gef. „ 85,01 „ 5,51 „ 9,47; 9,45; 9,52%

Der Körper ist sehr schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol, etwas leichter in Essigester und Benzol, leicht in heissem Eisessig. Er löst sich ferner in konz. Salzsäure und kann daraus mit Wasser unverändert ausgefällt werden. Die *Knorr*'sche Pyrazolinreaktion gibt er sehr deutlich.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

[1]) B. **22**, 3278 (1889).

Curriculum vitae.

Am 27. März 1897 wurde ich, *Franz Josef Gisiger*, in Neuewelt (Gemeinde Münchenstein, Kt. Baselland) geboren, als Sohn des Arnold Gisiger, Landwirt, von Hauenstein (Kt. Solothurn) und seiner Gattin Louise geb. Zipfel.

Ich besuchte in Neuewelt die Primarschule, in Basel die Sekundarschule, in Freiburg (Schweiz) die Handelsschule und hierauf in Sarnen (Kt. Obwalden) das Gymnasium (1913—1919), wo ich im Juli 1919 das Reifezeugnis erwarb.

Vom Oktober 1919 an studierte ich an der Universität Basel Chemie. Im Frühjahr 1922 bestand ich das Vorexamen in anorganischer und physikalischer Chemie und im Frühjahr 1923 dasjenige in organischer Chemie. Hierauf begann ich die vorliegende Arbeit unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Rupe und konnte sie im November 1924 zum Abschluss bringen. Es ist meine Pflicht, an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. H. Rupe für seine Bemühungen und Belehrungen meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Ich besuchte die Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren und Dozenten: A. L. Bernoulli, Fr. Fichter, A. Hagenbach, Kreis, H. Mohrmann, P. Ruggli, H. Rupe, H. Veillon, H. Zickendraht.